

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2000-226510

(43)Date of publication of application : 15.08.2000

(51)Int.Cl.

C08L 75/04
C08G 18/10
C08G 18/48
C08K 3/26
C09D 7/12
C09D175/08
C09K 3/18
// E04D 7/00
E04F 15/12

(21)Application number : 11-027787

(71)Applicant : ASAHI GLASS CO LTD

(22)Date of filing : 04.02.1999

(72)Inventor : MATSUMOTO YUKIO
KAMEMURA ICHIRO

(54) TWO COMPONENT TYPE MOISTURE-CURING POLYURETHANE ELASTOMER COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition suitable for a waterproof material, etc., by mixing a component containing an isocyanate group terminal prepolymer obtained by reacting a high-molecular weight polyoxyalkylene polyol having a low total unsaturation degree with an excessive polyisocyanate with a component consisting essentially of calcium carbonate and curing the mixture with water in atmosphere, etc.

SOLUTION: This composition is obtained by mixing (A) a component which is prepared by reacting a polyoxyalkylene polyol having $\geq 2,000$ molecular weight per hydroxyl group and ≤ 0.07 meq/g total unsaturation degree with an excessive polyisocyanate (e.g. tolylene diisocyanate) and comprises an isocyanate group terminal prepolymer containing preferably ≤ 2 wt.% of isocyanate group with (B) a substantially powdery component consisting essentially of calcium carbonate and reacting and curing the mixture with water contained in atmosphere and/or in the component B. The mixing ratio of the component A to the component B is preferably 1/0.2 to 2.0.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] A agent in which whenever [or more 2000 and total partial saturation] contains the isocyanate radical end prepolymer from which the poly isocyanate with the as superfluous molecular weight per hydroxyl group as the polyoxyalkylene polyol of 0.07 or less meq/g is made to react, and it is obtained, And it is the constituent which uses a calcium carbonate as a principal component and which consists of at least 2 components of fine-particles-like B agent ** substantially. 2 component-type moisture hardenability polyurethane elastomer constituent characterized by the ability to carry out reaction hardening with the moisture contained in the moisture and/or B agent after 2 component mixing and in atmospheric air.

[Claim 2] The constituent according to claim 1 whose numbers of hydroxyl groups of polyoxyalkylene polyol are 2-4.

[Claim 3] The constituent according to claim 1 or 2 whose polyoxyalkylene polyol is the polyoxypropylene system polyol of 80 % of the weight or more of oxypropylene radical contents.

[Claim 4] The constituent according to claim 1, 2, or 3 with which B agent contains a carbon dioxide absorbent further.

[Claim 5] The constituent according to claim 1, 2, 3, or 4 whose calcium carbonate is a calcium carbonate which does not perform desiccation processing.

[Claim 6] The constituent according to claim 1, 2, 3, 4, or 5 with which A agent contains the additive further chosen from a plasticizer, a solvent, various stabilizers, a pigment, and a catalyst.

[Claim 7] The constituent according to claim 1, 2, 3, 4, 5, or 6 which is a water blocking material or a flooring application.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to a water blocking material and the polyurethane elastomer constituent suitable for a flooring application.

[0002]

[Description of the Prior Art] From the outstanding flexibility, since spreading enforcement is comparatively easily possible for the polyurethane elastomer system room-temperature-setting nature constituent which uses the base resin containing an isocyanate radical as a hardening component in a large area, it is widely used for the building-materials application fields, such as water blocking materials, such as the roof, and flooring.

[0003] There are a constituent of the moisture hardening mold which uses as a principal component the isocyanate radical end prepolymer which has an isocyanate radical at the end and which reacts with the moisture in atmospheric air and hardens by independent [its], and a constituent of the curing agent hardening mold hardened by mixing with an active hydrogen compound as this polyurethane elastomer system room-temperature-setting nature constituent. As for a curing agent hardening mold, in the application of a water blocking material, current is in use, and the moisture hardening mold with which poor hardening by the lack of mixed churning or a measuring mistake in a site does not occur is called for strongly. However, still sufficient storage stability and hardenability, and the moisture hardening mold room-temperature-setting nature constituent with which can be satisfied of all the appearances of a paint film are not obtained.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] The room-temperature-setting nature constituent of a curing agent hardening mold uses as base resin the prepolymer which polyol and the poly isocyanate are made to react and is obtained and which has an isocyanate radical at the end, and uses as a curing agent what blended additives, such as a filler, a pigment, a catalyst, various stabilizers, a plasticizer, and a solvent, with polyol and/or polyamine. Since it reacts by mixing of these 2 component and a hardening paint film is obtained, regardless of thickness, the whole paint film can harden uniformly, and hardenability can be easily adjusted of the amount of catalysts, or a combination component.

[0005] However, it became important that the mixed ratio of two components is exact, raking out a hyperviscous curing agent in a mixed activity [in a site] took time and effort, and they were a lifting and a cone thing in poor hardening by a measuring mistake or the lack of mixed churning.

[0006] Hardening from the front face of a paint film, since one moisture hardening mold room-temperature-setting nature constituent mainly reacted with the moisture in atmospheric air after spreading, shift of the moisture to the interior was checked and the interior of a paint film had the fault which is in hardening long compared with a front face. On the other hand, in many cases, since unevenness and inclination surely existed in the substrate, the part with a thick paint film occurred selectively, and the interior of the part had the problem to which hardening cannot progress easily. Moreover, in order that hardening of the whole paint film might not progress uniformly, the fault to which the appearance of a paint film, such as a wrinkle occurring, or winning the carbon dioxide gas which occurs by moisture hardening, and foaming to it, worsens was shown in the obtained paint film front face.

[0007] then, in order compensate these faults and to speed up hardenability, make high the isocyanate radical content of an isocyanate radical end prepolymer, or Although potential curing agents, such as a blocking amine which a catalyst is used abundantly or is hydrolyzed with moisture, can be blended or the approach of raising absorptivity using the prepolymer of oxyethylene radical content polyol can be considered The more it made hardenability quick, the more there was a problem which the amount and generating rate of the carbon dioxide gas which occurs in process of moisture hardening increase [problem], and worsens the appearance of a hardening paint film remarkably.

[0008]

[Means for Solving the Problem] This invention is the next invention which solved the above-mentioned trouble. namely, A agent containing the isocyanate radical end prepolymer from which whenever [or more 2000 and total partial saturation] makes the polyoxyalkylene polyol of 0.07 or less meq/g, and the superfluous poly isocyanate react, and the molecular weight per hydroxyl group is obtained -- and It is the constituent which uses a calcium carbonate as a principal component and which consists of at least 2 components of fine-particles-like B agent ** substantially. It is 2 component-type moisture hardenability polyurethane elastomer constituent characterized by the ability to carry out reaction hardening with the moisture contained in the moisture and/or B agent after 2 component mixing and in atmospheric air.

[0009] In this invention, when using the conventional 2 component-type hardenability constituent, the curing agent of the required hyperviscosity scratches, and **** is unnecessary and it can add to base resin (A agent) easily, without a measuring mistake hardly occurring. Moreover, since it will be the moisture hardening mold which does not contain diamine and polyol as a curing agent even if a mixed ratio separates from some, there are no worries about poor hardening. And since B agent does not correspond to the dangerous substance on Fire Service Law but can moreover perform a bag and packing, **** becomes only a part for base resin and can reduce them in one half.

[0010] Moreover, since it hardens with the moisture contained in B agent in the process of hardening, and/or the moisture in atmospheric air, there is no problem which only a paint film front face hardens and the interior of a paint film cannot harden easily, and hardening of the whole thickness comes to progress almost uniformly.

[0011] Although it blends after making it fully dry when the general-purpose calcium carbonate usually contains moisture about 0.1 to 1% of the weight and it uses this calcium carbonate for the conventional 1 component-type moisture hardenability constituent, in this invention, this desiccation process is unnecessary and it is also an advantage that a general-purpose calcium carbonate can be used as it

is.

[0012]

[Embodiment of the Invention] This invention is explained in detail below. A agent contains the isocyanate radical end prepolymer which whenever [or more 2000 and total partial saturation] makes the polyoxyalkylene polyol of 0.07 or less meq/g, and the superfluous poly isocyanate react [molecular weight / per hydroxyl group], and is obtained.

[0013] The molecular weight per hydroxyl group of the polyoxyalkylene polyol in this invention is [whenever / or more 2000 and total partial saturation] the thing of 0.07 or less meq/g. This polyoxyalkylene polyol can be obtained by generally using diethylzinc, ferric chloride, metalloporphyrin, a compound metalocyanide complex, a caesium compound, etc. for a catalyst. Especially in the case of general-purpose alkali catalysts, such as the usual potassium hydroxide, in a high molecular weight object, whenever [partial saturation] becomes high and is not suitable. Preferably, compound metalocyanide complex compound catalysts, such as cyanidation cobalt zinc-glyme, are used.

[0014] The molecular weight of an isocyanate radical end prepolymer is also so large that the molecular weight of polyoxyalkylene polyol is large, since an isocyanate radical content can be made low, the carbon dioxide gas which occurs in process of moisture hardening decreases, a hardened material stops being able to foam easily, and an appearance becomes good. However, since there is a possibility that the viscosity of the isocyanate radical end prepolymer obtained even if the molecular weight of polyol is too high may become high, and the mechanical strength of a hardened material may become inadequate, as for the molecular weight per hydroxyl group of polyol, 2000-10000 are desirable, and 3000-5000 are more desirable.

[0015] Although whenever [total partial saturation / of polyoxyalkylene polyol] is 0.07 or less meq/g, 0.04 or less meq/g is desirable. In being high, it brings about buildup of the tack of a hardening paint film, and lowering of a cure rate, and it is thought that the hardening acceleration operation by bridge formation is barred greatly.

[0016] The number of hydroxyl groups of polyoxyalkylene polyol is averaged, and the macromolecule quantification by moisture hardening is difficult, and since it becomes inadequate [the mechanical strength of a hardened material], 2-4 are desirable [the number] at less than two. 3 is especially desirable.

[0017] Under existence of the above catalysts, polyoxyalkylene polyol makes alkylene oxide react to the initiator of many organic functions, and is manufactured. An initiator here is a two or more average functional-group numbers active hydrogen compound, and there are specifically ethylene glycol, dipropylene glycol, butanediol, a glycerol, trimethylol propane, pentaerythritol, bisphenol A, etc. Moreover, the polyoxyalkylene polyol of low molecular weight can also be used as an initiator.

[0018] Alkylene oxide has ethylene oxide, propylene oxide, 1, 2-butylene oxide, 2, 3-butylene oxide, styrene oxide, etc., and propylene oxide or propylene oxide, and especially its ethylene oxide are desirable. Especially desirable polyoxyalkylene polyol is polyoxypropylene system polyol to which the oxypropylene radical obtained mainly using propylene oxide occupies 80% of the weight or more of all alkylene oxide residue.

[0019] In order to give a hydrophilic property to an isocyanate radical end prepolymer and to raise the reactivity of moisture hardening, it is also possible to use ethylene oxide together. However, since it will swell if the hydrophilic property of the hardening paint film obtained when the rate of the oxyethylene radical in alkylene oxide residue exceeded 20 % of the weight becomes high too much and it is immersed in water, it is not desirable. It is 10 or less % of the weight more preferably. Such polyoxyalkylene polyols may be used by independence or two or more sorts of mixing.

[0020] Further, although isocyanates, such as an aromatic series system which averages an isocyanate radical and it has two or more as poly isocyanate in this invention, an aliphatic series system, an alicycle group system, and a denaturation poly isocyanate system denaturalized and obtained, are usable, them The field of the mechanical strength of the viscosity of the prepolymer obtained, hardenability, and a hardening paint film to an aromatic series system is desirable. Tolyene diisocyanate (it omits Following TDI), 4, and 4'-diphenylmethane diisocyanate (it omits Following MDI) and polymethylene polyphenylene poly isocyanate (it abbreviates to KURUDO MDI below) are desirable.

[0021] If 2 or less % of the weight is desirable and exceeds 2 % of the weight, it will become easy to foam to the isocyanate radical content of an isocyanate radical end prepolymer with the carbon dioxide gas which occurs during hardening. It is 0.3 - 1.6 % of the weight more preferably.

[0022] In this invention, A agent may contain the additive chosen from a pigment, a catalyst, various stabilizers, a plasticizer, and a solvent. As for a block amine, it is desirable not to use it, since the aldehyde and ketone compound which separated by hydrolysis on the occasion of moisture hardening remain in a hardening paint film and emit an odor.

[0023] As a pigment, organic pigments, such as inorganic pigments, such as chromic oxide and titanium oxide, and a phthalocyanine pigment, are mentioned. As a plasticizer, a dioctyl phthalate, dibutyl phthalate, dioctyl adipate, chlorinated paraffin, a petroleum system plasticizer, etc. are mentioned. The amount of the plasticizer used has 0 - 100 desirable % of the weight to a prepolymer, especially its 10 - 50 % of the weight is desirable, and its 10 - 30 % of the weight is the most desirable.

[0024] As a solvent, aliphatic hydrocarbon, such as aromatic hydrocarbon, such as toluene and a xylene, and n-heptane, and n-Deccan, is mentioned. The amount of the solvent used has 0 - 50 desirable % of the weight to a prepolymer, especially its 0 - 30 % of the weight is desirable, and its 5 - 20 % of the weight is the most desirable.

[0025] a catalyst -- ***** -- two - ethylhexanoic acid -- tin -- a naphthenic acid -- tin -- dibutyl -- tin -- JIRAU -- a rate -- two - ethylhexanoic acid -- zinc -- etc. -- an organic acid -- Sn -- Co -- nickel -- Fe -- Zn -- Pb -- etc. -- a metal -- salts -- or -- one -- four - diazabicyclo -- [-- 2.2.2 --] -- an octane -- triethylamine -- dimethyl -- cyclohexylamine -- one -- five - diazabicyclo -- [-- 4.3.0 --] -- nona - five - an en -- diethyl -- benzylamine -- etc. -- tertiary amine -- a kind -- mentioning -- having . Furthermore, stabilizers, such as an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, and a dehydrating agent, can be blended. Moreover, a small amount of filler can also be added in A agent.

[0026] B agent is a fine-particles-like thing at the real target which uses a calcium carbonate as a principal component. Especially a general-purpose calcium carbonate usually contains moisture about 0.1 to 1% of the weight 0.1 to 5% of the weight. In this invention, such a calcium carbonate is desirable. It is characterized by the ability to use it, without performing a desiccation process immediately before. Other fillers can be added in addition to a calcium carbonate. As other fillers, talc, clay, a silica, carbon black, titanium oxide, etc. are mentioned. Moreover, in order to make an appearance into fitness more, it is desirable to add slaked lime, a magnesium hydroxide, etc. as a carbon dioxide absorbent. Furthermore, the above-mentioned pigment etc. can be added. The rate of the calcium carbonate in B agent has 75 - 100 desirable % of the weight, and especially its 85 - 100 % of the weight is desirable.

[0027] As for the mixed ratio (weight ratio) containing an isocyanate radical end prepolymer of A agent and B agent, 1/2.0 are desirable, and 1/1.5 are more desirable. [0.4-1.5] [0.2-2.0] In case spreading is carried out on the spot, B agent is supplied to another container. A agent may be transferred there and you may mix with an electric agitator, and B agent may be supplied in A agent with which the larger oil can was filled up, and you may mix.

[0028]

[Example] Hereafter, although an example and the example of a comparison explain this invention concretely, this invention is not limited only to these examples.

[0029] The following compound was used as a raw material of an isocyanate radical end prepolymer. The compound of a table 1 was used as polyoxyalkylene polyol. Polyol A is refined and manufactured, after making a zinc hexa cyano cobaltate complex into a catalyst, making propylene oxide react to an initiator (polyoxypropylene triol of molecular weight 1000) and carrying out deactivation of this catalyst to it subsequently. Polyols B and C make a potassium hydroxide a catalyst, respectively, and refine [they make them react it and] and manufacture propylene oxide to an initiator (B is a glycerol and C is dipropylene glycol). Whenever [number of hydroxyl groups, hydroxyl value (unit is mgKOH/g), molecular weight, and total partial saturation] (unit meq/g) is shown in a table 1.

[0030] As a poly isocyanate compound, 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate was used as "T-80" by setting to "MDI" the tolylene diisocyanate (Japanese polyurethane industrial company make, trade name T-80) whose 2 and 4-tolylene diisocyanate content is 80 % of the weight.

[0031] (Manufacture of a prepolymer) The raw material of the weight section shown in a table 2 was made to react under 80 degrees C and nitrogen-gas-atmosphere mind for 8 to 10 hours (the isocyanate index was displayed as an "index"), and the isocyanate radical end prepolymer was manufactured. The isocyanate radical content (a "NCO content", a unit: % of the weight) of the obtained prepolymer was shown in a table 2.

[0032] (Manufacture of a water blocking material) The water blocking material was manufactured as follows using the obtained prepolymer. The used calcium carbonate contains 0.3 % of the weight of moisture.

[0033] "(Example 1) Example"

In the 320 weight sections (it considers as the section hereafter) of a prepolymer 1, the titanium oxide 50 section, the carbon black 10 section, the dioctyl-phthalate 70 section, the xylene 50 section, and the dibutyl tin JIRAU rate 0.03 section were agitated to homogeneity, and prepolymer mixed liquor (viscosity 8000cP in 20 degrees C) was manufactured (let this be the A agent 1). B agent of the shape of fine particles which consists only of a calcium carbonate was mixed by the 1/0.8-fold quantitative ratio to the A agent 1, and it was used as a water blocking material.

[0034] "(Example 2) Example"

In the 364 sections of a prepolymer 1, the dioctyl-phthalate 80 section, the xylene 56 section, and the dibutyl tin JIRAU rate 0.03 section were agitated to homogeneity, and prepolymer mixed liquor (viscosity 7600cP in 20 degrees C) was manufactured (let this be the A agent 2). B agent of the shape of fine particles which mixed the calcium-carbonate 446 section, the titanium oxide 45 section, and the carbon black 9 section to homogeneity was mixed by 1/1-fold quantitative ratio to the A agent 2, and it was used as a water blocking material.

[0035] "(Example 3) Example"

In the 320 sections of a prepolymer 1, the titanium oxide 50 section, the carbon black 10 section, the dioctyl-phthalate 70 section, the xylene 50 section, and the dibutyl tin JIRAU rate 0.03 section were agitated to homogeneity, and prepolymer mixed liquor (viscosity 8000cP in 20 degrees C) was manufactured (let this be the A agent 3). B agent of the shape of fine particles which mixed the calcium-carbonate 95 section and the slaked-lime 5 section to homogeneity was mixed by the 1/0.8-fold quantitative ratio to the A agent 3, and it was used as a water blocking material.

[0036] "(Example 4) Example"

B agent of the shape of fine particles which mixed the calcium-carbonate 95 section and the slaked-lime 5 section to homogeneity was mixed to the A agent 3 by the 1/0.6-fold quantitative ratio (there are few B agents than the amount of conventions), and it was used as a water blocking material.

[0037] "(Example 5) The example of a comparison"

The titanium oxide 50 section, the carbon black 10 section, the dioctyl-phthalate 70 section, the xylene 50 section, the dibutyl tin JIRAU rate 0.03 section, and the calcium-carbonate 400 section dried enough were agitated to homogeneity, the prepolymer compound (viscosity 12000cP in 20 degrees C) was manufactured in the 320 sections of a prepolymer 1, and this was used for them as a 1 component-type water blocking material.

[0038] "(Example 6) The example of a comparison"

In the 320 sections of a prepolymer 2, the titanium oxide 50 section, the carbon black 10 section, the dioctyl-phthalate 70 section, the xylene 50 section, and the dibutyl tin JIRAU rate 0.5 section were agitated to homogeneity, and prepolymer mixed liquor (viscosity 4000cP in 20 degrees C) was manufactured (let this be the A agent 4). B agent which consists only of a calcium carbonate was mixed by the 1/0.8-fold quantitative ratio to the A agent 4, and it was used as a water blocking material.

[0039] "(Example 7) The example of a comparison"

The prepolymer 2 was used as base resin. The curing agent (viscosity 28000cP in 20 degrees C) which agitates the titanium oxide 50 section, the carbon black 10 section, the dioctyl-phthalate 154 section, the xylene 14 section, the lead octylate 10 section, and the calcium-carbonate 500 section to homogeneity, and contains an active hydrogen compound in the mixed liquor which dissolved the 4 and 4'-methylenebis (2-chloroaniline) 72 section in the 190 sections of Polyol C was manufactured. Base resin and a curing agent were mixed by 1/1-fold quantitative ratio, and it was used as a 2 component-type water blocking material.

[0040] "(Example 8) The example of a comparison"

The prepolymer 2 was used as base resin, and it mixed with the curing agent manufactured in Example 7 by the 1/0.8-fold quantitative ratio (there are few curing agents than the amount of conventions), and was used as a 2 component-type water blocking material.

[0041] (Assessment) The following approach estimated Examples 1-8. A result is shown in a table 3.

example of <storage stability> 1- 4 and 6 -- in Example 5, base resin was left [A agent] for 1 component-type water blocking material at 50 degrees C by Examples 7-8 on the 7th, and viscosity change was measured. The viscosity immediately after adjustment of the numeric value of an upper case and the numeric value of the lower berth are the viscosity after seven-day neglect at 50 degrees C among the column of a table 3. All are the viscosity (cP) in 20 degrees C.

[0042] About the water blocking material of the examples 1-8 of <hardenability>, the thickness (mm) of the paint film 48 hours 24 hours 6 hours after (1), after (2), and after (3) was measured in 20 degrees C and the ambient atmosphere of 55% of relative humidity.

[0043] About the water blocking material of the examples 1-8 of a <hardening paint film appearance>, it applied two times 2 kg/m on the slate plate in 20 degrees C and the ambient atmosphere of 55% of relative humidity, and the surface appearance was observed.

[0044] About the water blocking material of the examples 1-8 of <machine physical properties>, it is JIS. The machine physical properties of the paint film based on A6021, i.e., tensile strength, (Ts, unit:kg/cm2), and elongation (E, unit:%) were measured.

About the water blocking material of the examples 1-8 of <the number of cans>, the number of need package oil cans in 32kg was shown.

[0045]

[A table 1]

名称	水酸基数	水酸基価	分子量	総不飽和度
ポリオール A	3	14	12000	0.025
ポリオール B	3	56	3000	0.040
ポリオール C	2	56	2000	0.040

[0046]

[A table 2]

原料	プレポリマー 1	プレポリマー 2
T-80	7.8 92.2	14.8
MDI		
ポリオール A		
ポリオール B		17.1
ポリオール C		88.1
インデックス	270	200
NCO含有量	1.6	3.5

[0047]

[A table 3]

例	貯蔵 安定性	硬化性			硬化塗膜外観	機械物性		缶 数
		(1)	(2)	(3)		T _g	E	
1	8,000 8,100	1.2	4.5	7.0	均一表面で僅かに 内部発泡あり	36	620	1
2	7,600 7,600	1.2	4.0	6.5	均一表面で僅かに 内部発泡あり	38	720	1
3	8,000 8,100	1.3	4.2	7.0	均一表面で 内部発泡なし	40	800	1
4	8,000 8,100	1.2	4.0	6.0	均一表面で 内部発泡なし	36	650	1
5	12,000 18,000	1.5	4.5	7.5	均一表面で 内部発泡なし	38	680	2
6	4,000 4,300	1.0	2.5	3.0	表面ピンホールと 内部発泡多い	23	400	1
7	7,000 7,000	0.0	>10	>10	均一表面で 内部発泡なし	40	750	2
8	7,000 7,000	0.0	>10	>10	均一表面で 内部発泡なし	34	450	2

[0048]

[Effect of the Invention] As shown above, by the approach of this invention, the storage stability of prepolymer mixed liquor improves compared with the conventional 1 component-type water blocking material. Moreover, by the curing agent of hyperviscosity like the conventional 2 component-type water blocking material scratching, fine-particles-like B agent has unnecessary ****, and it can be easily added to A agent, without almost causing a measuring mistake. Moreover, since B agent can perform a bag and packing, **** can reduce them in one half. Furthermore, with the moisture in the moisture contained in B agent, and atmospheric air, hardening of the interior of a paint film and a front face progresses, and the whole thickness comes to harden almost uniformly.

[0049] Moreover, since there are few contents of the partial saturation mono-ol which the molecular structure of a prepolymer is also more large and checks hardenability further since the molecular weight of polyol is fully large, macromolecule quantification and bridge formation progress efficiently, and hardening comes to progress to homogeneity comparatively until it reaches [from a paint film front face] the interior, in case it is moisture hardening. Moreover, since the isocyanate radical content was lessened without raising viscosity, the moisture hardenability water blocking material of two component types which the amount of carbon dioxide gas generated in moisture hardening decreases, and a hardened material stops being able to foam easily, and are excellent also in the appearance engine performance came to be obtained.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2000-226510

(P2000-226510A)

(43) 公開日 平成12年8月15日 (2000.8.15)

(51) Int. CL ⁷	識別記号	F I	キーワード [*] (参考)
C 0 8 L 75/04		C 0 8 L 75/04	4 H 0 2 0
C 0 8 G 18/10		C 0 8 G 18/10	4 J 0 0 2
	18/48	18/48	Z 4 J 0 3 4
C 0 8 K 3/26		C 0 8 K 3/26	4 J 0 3 8
C 0 9 D 7/12		C 0 9 D 7/12	Z
審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 7 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-27787

(22) 出願日 平成11年2月4日 (1999.2.4)

(71) 出願人 000000044

旭硝子株式会社

東京都千代田区有楽町一丁目12番1号

(72) 発明者 松本 幸夫

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

(72) 発明者 亀村 一郎

神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地

旭硝子株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 2成分型湿気硬化性ポリウレタンエラストマー組成物

(57) 【要約】

【課題】 貯蔵安定性、硬化性等に優れた2成分型湿気硬化性ポリウレタンエラストマー組成物の提供。

【解決手段】 高分子量で総不飽和度の低いポリオキシアルキレンポリオールと過剰のポリイソシアネートとの反応で得られるイソシアネート基末端プレポリマーを含有するA剤と、炭酸カルシウムを主成分とする實質的に粉体状のB剤を混合し、大気中の水分および/またはB剤に含まれる水分により反応硬化しうる、2成分型湿気硬化性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】水酸基当たりの分子量が2000以上、総不飽和度が0.07 meq/g以下のポリオキシアルキレンポリオールと過剰のポリイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基末端ブレポリマーを含有するA剤、および、炭酸カルシウムを主成分とする實質的に粉体状のB剤、の少なくとも2成分からなる組成物であって、2成分混合後、大気中の水分および/またはB剤に含まれる水分により反応硬化しうることを特徴とする、2成分型湿気硬化性ポリウレタンエラストマー組成物。

【請求項2】ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基数が2～4である、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】ポリオキシアルキレンポリオールが、オキシプロピレン基含有量80重量%以上のポリオキシプロピレン系ポリオールである、請求項1または2に記載の組成物。

【請求項4】B剤が、さらに炭酸ガス吸収剤を含有する、請求項1、2または3に記載の組成物。

【請求項5】炭酸カルシウムが、乾燥処理を行わない炭酸カルシウムである、請求項1、2、3または4に記載の組成物。

【請求項6】A剤が、さらに可塑剤、溶剤、各種安定剤、顔料、および触媒から選ばれる添加剤を含有する、請求項1、2、3、4または5に記載の組成物。

【請求項7】防水材または床材用途である、請求項1、2、3、4、5または6に記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は防水材、床材用途に適したポリウレタンエラストマー組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】イソシアネート基を含む主剤を硬化成分とするポリウレタンエラストマー系常温硬化性組成物は、その優れた柔軟性から、また広い面積に比較的容易に塗布施行可能なことから、屋上などの防水材、床材などの建材用途分野に広く使用されている。

【0003】このポリウレタンエラストマー系常温硬化性組成物には末端にイソシアネート基を有するイソシアネート基末端ブレポリマーを主成分とする、それ単独で大気中の水分と反応し硬化する湿気硬化型の組成物と、活性水素化合物と混合することにより硬化する硬化剤硬化型の組成物がある。防水材の用途においては現在でも硬化剤硬化型が主流であり、現場での混合攪拌不足や計量ミスによる硬化不良の起きない湿気硬化型が強く求められている。しかし、未だに充分な貯蔵安定性と硬化性、および塗膜の外観の全てを満足できる湿気硬化型常温硬化性組成物は得られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】硬化剤硬化型の常温硬化性組成物は、ポリオールとポリイソシアネートを反応させて得られる。末端にイソシアネート基を有するブレポリマーを主剤とし、ポリオールおよび/またはポリアミンに充填材、顔料、触媒、各種安定剤、可塑剤、溶剤などの添加剤を配合したものを硬化剤とする。これら2成分の混合により反応して硬化塗膜を得るので膜厚に關係なく塗膜全体が均等に硬化し、硬化性は触媒量や配合成分で容易に調整することができる。

【0005】しかし、2成分の混合比率が正確であることが重要となり、現場での混合作業において高粘度の硬化剤を掻き出すのに手間がかかり、計量ミスや混合攪拌不足による硬化不良を起こしやすいものであった。

【0006】一方の湿気硬化型常温硬化性組成物は塗布後大気中の水分と主に反応するので塗膜の表面から硬化し、内部への水分の移行が阻害されて塗膜の内部は表面に比べて大幅に硬化が遅れる欠点があった。一方、多くの場合、下地に不陸や勾配が必ず存在するので部分的に塗膜の厚い部分が発生し、その箇所の内部は硬化が進みにくい問題があった。また、塗膜全体の硬化が均等に進まないため、得られた塗膜表面に皺が発生したり、湿気硬化により発生する炭酸ガスを抱き込んで発泡する等塗膜の外観が悪くなる欠点があった。

【0007】そこで、これらの欠点を補うべく硬化性を速めるためにはイソシアネート基末端ブレポリマーのイソシアネート基含有量を高くしたり、触媒を多用したり、水分で加水分解するブロック化アミンなどの潜在硬化剤を配合したり、あるいはオキシエチレン基含有ポリオールのブレポリマーを使用して吸水性を向上させる等の方法が考えられるが、硬化性を速くすればするほど、湿気硬化の過程で発生する炭酸ガスの量や発生速度が増大して硬化塗膜の外観を著しく悪化させる問題があった。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明は前述の問題点を解決した次の発明である。すなわち、水酸基当たりの分子量が2000以上、総不飽和度が0.07 meq/g以下のポリオキシアルキレンポリオールと過剰のポリイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基末端ブレポリマーを含有するA剤、および、炭酸カルシウムを主成分とする實質的に粉体状のB剤、の少なくとも2成分からなる組成物であって、2成分混合後、大気中の水分および/またはB剤に含まれる水分により反応硬化しうることを特徴とする、2成分型湿気硬化性ポリウレタンエラストマー組成物である。

【0009】本発明では従来の2成分型硬化性組成物を使用する場合に必要であった高粘度の硬化剤の掻き出しが不要で、ほとんど計量ミスが起きずに容易に主剤(A剤)に加えることができる。また、仮に混合比率が多少外れても硬化剤としてジアミンおよびポリオールを含ま

ない湿気硬化型であるので硬化不良の心配がない。そしてB剤は消防法上の危険物に該当せず、しかも袋や箱詰めができるので廃缶が主剤分だけになり、半分に削減できる。

【0010】また、硬化の過程においてB剤に含まれる水分および/または大気中の水分により硬化していくので塗膜表面だけが硬化して塗膜内部が硬化しにくい問題がなく、膜厚全体の硬化がほぼ均等に進むようになる。

【0011】汎用の炭酸カルシウムは通常0.1~1重量%程度水分を含有しており、従来の1成分型湿気硬化性組成物に炭酸カルシウムを使用する場合は、十分に乾燥させてから配合するが、本発明ではこの乾燥工程が不要で、汎用の炭酸カルシウムをそのまま使用することができるのも利点である。

【0012】

【発明の実施の形態】以下に本発明を詳しく説明する。A剤は水酸基当りの分子量が2000以上、総不飽和度が0.07meq/g以下のポリオキシアルキレンポリオールと過剰のポリイソシアネートとを反応させて得られるイソシアネート基末端プレポリマーを含有するものである。

【0013】本発明におけるポリオキシアルキレンポリオールは水酸基当りの分子量が2000以上、総不飽和度が0.07meq/g以下のものである。このポリオキシアルキレンポリオールは一般的にジエチル亜鉛、塩化鉄、金属ポルフィリン、複合金属シアン化物錯体、セシウム化合物などを触媒に用いることにより得ることができる。通常の水酸化カリウムなどの汎用アルカリ触媒の場合には特に高分子量体においては不飽和度が高くなり適切でない。好ましくは、シアン化コバルト亜鉛-グラハムなどの複合金属シアン化物錯体触媒が使用される。

【0014】ポリオキシアルキレンポリオールの分子量が大きいほど、イソシアネート基末端プレポリマーの分子量も大きく、イソシアネート基含量を低くすることができるので湿気硬化の過程で発生する炭酸ガスが減少して硬化物が発泡しにくくなり、外観が良好となる。しかし、ポリオールの分子量が高すぎても得られるイソシアネート基末端プレポリマーの粘度が高くなり、また硬化物の機械強度が不十分となるおそれがあるのでポリオールの水酸基当りの分子量は2000~10000が好ましく、3000~5000がより好ましい。

【0015】ポリオキシアルキレンポリオールの総不飽和度は0.07meq/g以下であるが、0.04meq/g以下が好ましい。高い場合には硬化塗膜のタックの増大や硬化速度の低下をもたらす。架橋による硬化促進作用を大きく妨げると考えられる。

【0016】ポリオキシアルキレンポリオールの水酸基数は平均して2未満では湿気硬化での高分子量化が困難で硬化物の機械強度が不十分となるので2~4が好まし

い。特に3が好ましい。

【0017】ポリオキシアルキレンポリオールは上記のような触媒の存在下、多官能の開始剤にアルキレンオキシドを反応させて製造される。ここでいう開始剤とは、平均官能基数2以上の活性水素化合物であり、具体的にはエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ブタンジオール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ビスフェノールAなどがある。また、低分子量のポリオキシアルキレンポリオールも開始剤として用いることができる。

【0018】アルキレンオキシドはエチレンオキシド、プロピレンオキシド、1,2-ブチレンオキシド、2,3-ブチレンオキシド、スチレンオキシドなどがあり、プロピレンオキシド、またはプロピレンオキシドとエチレンオキシドが特に好ましい。特に好ましいポリオキシアルキレンポリオールは、プロピレンオキシドを主に用いて得られるオキシプロピレン基が全アルキレンオキシド残基の80重量%以上を占めるポリオキシプロピレン系ポリオールである。

【0019】イソシアネート基末端プレポリマーに親水性を付与して湿気硬化の反応性を高めるために、エチレンオキシドを併用することも可能である。しかし、アルキレンオキシド残基中のオキシエチレン基の割合が20重量%を超えると得られた硬化塗膜の親水性が高くなりすぎ、水に浸漬すると膨潤するので好ましくない。より好ましくは10重量%以下である。これらのポリオキシアルキレンポリオールは単独、あるいは2種以上の混合で使用してもよい。

【0020】本発明におけるポリイソシアネートとしては、イソシアネート基を平均して2以上有する芳香族系、脂肪族系、脂環族系、さらにそれらを変性して得られる変性ポリイソシアネート系などのイソシアネートが使用可能であるが、得られるプレポリマーの粘度、硬化性、硬化塗膜の機械強度の面から芳香族系が好ましく、トリレンジイソシアネート（以下TDIと略す）、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート（以下MDIと略す）、ポリメチレンポリフェニレンポリイソシアネート（以下クルードMDIと略す）が好ましい。

【0021】イソシアネート基末端プレポリマーのイソシアネート基含有量は2重量%以下が好ましく、2重量%を超えると硬化中に発生する炭酸ガスで発泡しやすくなる。より好ましくは0.3~1.6重量%である。

【0022】本発明ではA剤は顔料、触媒、各種安定剤、可塑剤および溶剤から選ばれる添加剤を含有してもよい。ブロックアミンは湿気硬化の際に加水分解により外れたアルデヒドやケトン化合物が硬化塗膜に残存し、臭気を発するので使用しないことが好ましい。

【0023】顔料としては酸化クロム、酸化チタンなどの無機顔料、およびフタルシアン顔料などの有機顔料が挙げられる。可塑剤としてはフタル酸ジオクチル、フ

タル酸ジブチル、アジピン酸ジオクチル、塩素化パラフィン、および石油系可塑剤などが挙げられる。可塑剤の使用量はブレポリマーに対して0~100重量%が好ましく、10~50重量%が特に好ましく、10~30重量%が最も好ましい。

【0024】溶剤としてはトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水素、およびn-ヘプタン、n-デカンなどの脂肪族炭化水素が挙げられる。溶剤の使用量はブレポリマーに対して0~50重量%が好ましく、0~30重量%が特に好ましく、5~20重量%が最も好ましい。

【0025】触媒としては、2-エチルヘキサン酸錫、ナフテン酸錫、ジブチル錫ジラウレート、2-エチルヘキサン酸亜鉛などの有機酸、Sn、Co、Ni、Fe、Zn、Pbなどの金属の塩類、または1,4-ジアザビシクロ[2.2.2]オクタン、トリエチルアミン、ジメチルシクロヘキシルアミン、1,5-ジアザビシクロ[4.3.0]ノナ-5-エン、ジエチルベンジルアミンなどの3級アミン類が挙げられる。さらに、酸化防止剤、紫外線吸収剤、脱水剤などの安定剤を配合することができる。また、A剤中に少量の充填材を添加することもできる。

【0026】B剤は炭酸カルシウムを主成分とする實質的に粉体状のものである。汎用の炭酸カルシウムは通常0.1~5重量%、特に0.1~1重量%程度水分を含む。本発明ではこのような炭酸カルシウムが好ましい。直前に乾燥工程を行わずに使用できることを特徴とする。炭酸カルシウム以外に他の充填材も添加することができる。他の充填材としてはタルク、クレイ、シリカ、カーボンブラック、酸化チタンなどが挙げられる。また、外観をより良好にするために炭酸ガス吸収剤として消石灰、水酸化マグネシウムなどを添加することが好ましい。さらに、上記の顔料なども添加することができる。B剤における炭酸カルシウムの割合は75~100重量%が好ましく、85~100重量%が特に好ましい。

【0027】イソシアネート基末端ブレポリマーを含むA剤とB剤の混合比率（重量比）は1/0.2~2.0が好ましく、1/0.4~1.5がより好ましい。現場で塗布作業する際は別容器にB剤を投入し、そこへA剤を移液して電動攪拌機で混合してもよく、大きめの石油缶に充填されたA剤の中にB剤を投入して混合してもよい。

【0028】

【実施例】以下、本発明を実施例と比較例によって具体的に説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

【0029】イソシアネート基末端ブレポリマーの原料として、次の化合物を用いた。ポリオキシアルキレンポリオールとしては表1の化合物を用いた。ポリオールAは、亜鉛ヘキサシアノコバルテート結晶を触媒とし、開

始剤（分子量1000のポリオキシプロピレントリオール）に、プロピレンオキシドを反応させ、次いで該触媒を失活させた後、精製して製造したものである。ポリオールB、Cは、それぞれ水酸化カリウムを触媒とし、開始剤（Bはグリセリン、Cはジプロピレングリコール）にプロピレンオキシドを反応させ、精製して製造したものである。表1に水酸基数、水酸基価（単位はmg KOH/g）、分子量および不飽和度（単位meq/g）を示す。

10 【0030】ポリイソシアネート化合物としては、「T-80」として、2,4-トリレンジイソシアネート含有率が80重量%のトリレンジイソシアネート（日本ポリウレタン工業社製、商品名T-80）を「MDI」として、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネートを用いた。

【0031】（ブレポリマーの製造）表2に示した重量部の原料を、80℃、窒素雰囲気下、8~10時間反応させて（イソシアネートインデックスは、「インデックス」として表示した）、イソシアネート基末端ブレポリマーを製造した。得られたブレポリマーのイソシアネート基含有量（「NCO含有量」、単位：重量%）を表2に示した。

【0032】（防水材の製造）得られたブレポリマーを用いて以下のように防水材を製造した。使用した炭酸カルシウムは水分0.3重量%を含む。

【0033】（例1）「実施例」
ブレポリマー1の320重量部（以下、部とする）に、酸化チタン50部、カーボンブラック10部、フタル酸ジオクチル70部、キシレン50部、およびジブチル錫ジラウレート0.03部を均一に攪拌してブレポリマー混合液（20℃における粘度8000cP）を製造した（これをA剤1とする）。A剤1に対し、炭酸カルシウムのみからなる粉体状のB剤を1/0.8重量比で混合して防水材として使用した。

【0034】（例2）「実施例」
ブレポリマー1の364部に、フタル酸ジオクチル80部、キシレン56部およびジブチル錫ジラウレート0.03部を均一に攪拌してブレポリマー混合液（20℃における粘度7600cP）を製造した（これをA剤2とする）。A剤2に対し、炭酸カルシウム446部、酸化チタン45部およびカーボンブラック9部を均一に混合した粉体状のB剤を1/1重量比で混合して防水材として使用した。

【0035】（例3）「実施例」
ブレポリマー1の320部に、酸化チタン50部、カーボンブラック10部、フタル酸ジオクチル70部、キシレン50部およびジブチル錫ジラウレート0.03部を均一に攪拌してブレポリマー混合液（20℃における粘度8000cP）を製造した（これをA剤3とする）。A剤3に対し、炭酸カルシウム95部、および消石灰5

部を均一に混合した粉体状のB剤を1/0.8重量比で混合して防水材として使用した。

【0036】(例4)「実施例」

A剤3に対し、炭酸カルシウム9.5部、および消石灰5部を均一に混合した粉体状のB剤を1/0.6重量比(B剤が規定量より少ない)で混合して防水材として使用した。

【0037】(例5)「比較例」

プレポリマー1の320部に、酸化チタン50部、カーボンブラック10部、フタル酸ジオクチル70部、キシレン50部、ジブチル錫ジラウレート0.03部および充分乾燥した炭酸カルシウム400部を均一に攪拌してプレポリマー配合物(20℃における粘度12000cP)を製造し、これを1成分型防水材として使用した。

【0038】(例6)「比較例」

プレポリマー2の320部に、酸化チタン50部、カーボンブラック10部、フタル酸ジオクチル70部、キシレン50部およびジブチル錫ジラウレート0.5部を均一に攪拌してプレポリマー混合液(20℃における粘度4000cP)を製造した(これをA剤4とする)。A剤4に対し、炭酸カルシウムのみからなるB剤を1/0.8重量比で混合して防水材として使用した。

【0039】(例7)「比較例」

プレポリマー2を主剤とした。ポリオールCの190部に4,4'-メチレンビス(2-クロロアニリン)72部を溶解させた混合液に、酸化チタン50部、カーボンブラック10部、フタル酸ジオクチル154部、キシレン14部、オクチル酸鉛10部および炭酸カルシウム500部を均一に攪拌して活性水系化合物を含む硬化剤(20℃における粘度28000cP)を製造した。主剤30

* 剤と硬化剤を1/1重量比で混合して2成分型防水材として使用した。

【0040】(例8)「比較例」

プレポリマー2を主剤とし、例7で製造した硬化剤と1/0.8重量比(硬化剤が規定量より少ない)で混合して2成分型防水材として使用した。

【0041】(評価)例1~8について、下記の方法によって評価した。結果を表3に示す。

<貯蔵安定性>例1~4および6ではA剤を、例5では1成分型防水材を、例7~8では主剤を、50℃で7日放置し、粘度変化を測定した。表3の欄中、上段の数値が調整直後の粘度、下段の数値が50℃で7日放置後の粘度である。いずれも20℃における粘度(cP)である。

【0042】<硬化性>例1~8の防水材について、20℃、相対湿度55%の雰囲気中で(1)6時間後、(2)24時間後、(3)48時間後の塗膜の膜厚(mm)を測定した。

【0043】<硬化塗膜外観>例1~8の防水材について、20℃、相対湿度55%の雰囲気中でスレート板上に2kg/m²塗布し、表面外観を観察した。

【0044】<機械物性>例1~8の防水材について、JIS A6021に準拠した塗膜の機械物性、すなわち引っ張り強度(T₁、単位:kg/cm²)、伸び(E、単位:%)を測定した。

<缶数>例1~8の防水材について、32kgでの必要包装石油缶数を示した。

【0045】

【表1】

名称	水酸基価	水酸基価	分子量	酸不飽和度
ポリオールA	8	14	15000	0.025
ポリオールB	3	56	3000	0.040
ポリオールC	2	50	3000	0.040

【0046】

【表2】

原料	プレポリマー1	プレポリマー2
T-80		14.8
MDI	7.5	
ポリオールA	02.2	
ポリオールB		17.1
ポリオールC		69.1
インデックス	270	200
NCの含有量	1.6	0.5

【0047】

【表3】

例	貯蔵安定性	硬化性			硬化箇所外観	硬化後性		面数
		(1)	(2)	(3)		T _g	E	
1	5,000 5,100	1.2	4.5	7.0	均一表面で僅かに 内部発泡あり	38	620	1
2	7,600 7,800	1.2	4.0	6.5	均一表面で僅かに 内部発泡あり	38	720	1
3	8,000 8,100	1.3	4.2	7.0	均一表面で 内部発泡なし	40	800	1
4	8,000 8,100	1.2	4.0	6.0	均一表面で 内部発泡なし	38	850	1
5	12,000 15,000	1.3	4.5	7.5	均一表面で 内部発泡なし	38	680	2
6	4,000 4,300	1.0	2.5	3.0	表面ピンホールと 内部発泡多い	23	400	1
7	7,000 7,000	0.0	>10	>10	均一表面で 内部発泡なし	40	750	2
8	7,000 7,000	0.0	>10	>10	均一表面で 内部発泡なし	34	450	2

【0048】

【発明の効果】以上に示すように本発明の方法により、従来の1成分型防水材に比べてブレポリマー複合液の貯蔵安定性が向上する。また粉体状のB剤は従来の2成分型防水材のような高粘度の硬化剤の掻き出しが不要で、ほとんど計量ミスを起こすことなく、容易にA剤に加えることができる。また、B剤は袋や箱詰めができるので廃缶が半分に削減できる。さらに、B剤に含まれる水分と大気中の湿気により、塗膜内部および表面の硬化が進み、膜厚全体がほぼ均等に硬化するようになる。 *

20* 【0049】また、ポリオール分子量が充分に大きいのでブレポリマーの分子構造もより大きく、更に硬化性を阻害する不飽和モノオールの含有量が少ないので、高分子量化や架橋が効率よく進み、湿気硬化の際に塗膜表面から内部に至るまで比較的、均一に硬化が進むようになる。また、粘度を上げずにイソシアネート基含量を少なくできるので湿気硬化で発生する炭酸ガス量が減少して硬化物が発泡し難くなり、外観性能も優れる2成分型の湿気硬化性防水材が得られるようになった。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

フリーコード(参考)

C 0 9 D 175/08

C 0 9 D 175/08

C 0 9 K 3/18

1 0 1

C 0 9 K 3/18

1 0 1

// E 0 4 D 7/00

E 0 4 D 7/00

F

E 0 4 F 15/12

E 0 4 F 15/12

A

Fターム(参考) 4H02D BA02

4J002 AE042 CK041 DE079 DE089
DE097 DE137 DE239 EG088
EH096 EH146 EN028 EU027
EU138 EZ007 EZ048 FD022
FD026 FD097 FD208 FD209
GL00

4J034 BA03 CE01 DA01 DB04 DB05
DC02 DC06 DC12 DC35 DC43
DG03 DG04 DG05 DG09 DG10
DG15 DG16 HA01 HA02 HA07
HA09 HC12 HC16 HC22 HC46
HC52 HC61 HC64 HC67 HC71
JA41 JA42 KA01 KB04 KC08
KC17 KC18 KC35 KD02 KD12
KE02 MA01 MA03 MA04 MA12
QA02 QA05 QB11 QB13 RA10

4J038 DG131 DG261 DG271 DG281
HA286 KA02 KA04 KA06
KA08 KA10 MA14 NA27 PB05
PC06